

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2001-525475

(P2001-525475A)

(43)公表日 平成13年12月11日(2001.12.11)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード [*] (参考) |
|--------------------------|-------|---------------|-------------------------|
| C 0 8 L 9/02 | | C 0 8 L 9/02 | 4 F 0 7 0 |
| C 0 8 J 3/24 | C E Q | C 0 8 J 3/24 | C E Q Z 4 J 0 0 2 |
| C 0 8 L 67/02 | | C 0 8 L 67/02 | |
| 69/00 | | 69/00 | |

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 35 頁)

(21)出願番号 特願2000-524357(P2000-524357)
(86)(22)出願日 平成10年10月23日(1998.10.23)
(85)翻訳文提出日 平成12年6月6日(2000.6.6)
(86)国際出願番号 PCT/US98/22543
(87)国際公開番号 WO99/29773
(87)国際公開日 平成11年6月17日(1999.6.17)
(31)優先権主張番号 08/987,961
(32)優先日 平成9年12月10日(1997.12.10)
(33)優先権主張国 米国(US)
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AU, BR, CA, CN, CZ, IL, JP, KR, MX, PL, US

(71)出願人 アドバンスド エラストマー システムズ, エル. ピー.
アメリカ合衆国, オハイオ州 44311-1059, アクロン, サウス・メイン・ストリート 388
(72)発明者 エイブラハム, トンソン
アメリカ合衆国, オハイオ州 44136, ストロングスビル, ディア・パス・ドライブ 16936
(72)発明者 アブドゥーサベット, サベット
アメリカ合衆国, オハイオ州 44333, アクロン, ノルウッド・レーン 3568
(74)代理人 弁理士 山崎 行造 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 カルボキシル化されたニトリルゴムとポリエステル熱可塑性樹脂の熱可塑性加硫ゴム

(57)【要約】

高い融点を有し、低いオイルスウェルで、加工可能なカルボキシル化されたニトリルゴム熱可塑性加硫剤組成物は、加工助剤、例えば、マレイン酸化されたポリエチレン、及びビスオキサゾリン類又はビスイミダゾリン類のような添加型の硬化剤を使用して製造される。本発明の組成物は、一般に、連続相としてポリエステルのような極性熱可塑性高融点結晶性ポリマーと、その中に分散するカルボキシル化されたニトリルゴムを含む。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性加硫ゴム組成物であって、熱可塑性樹脂及び加工助剤の存在下において硬化剤で少なくとも部分的に硬化されたカルボキシル化されたニトリルゴムのブレンドを含む、熱可塑性加硫ゴム組成物。

【請求項2】 前記熱可塑性ゴムが、ポリエステル、ポリカルボネート、ポリエステルブロックコポリマー、又はこれらの組み合わせであり、及び、前記ニトリルゴム中のカルボン酸を含む繰返し基が、100重量部の前記ニトリルゴム中の共役ジエン及びアクリロニトリル繰返し基を基に約1乃至約10重量部である、請求項1記載の熱可塑性加硫ゴム組成物。

【請求項3】 前記熱可塑性樹脂の融点が少なくとも170℃であり、前記加工助剤の量が前記熱可塑性樹脂100重量部あたり約3乃至30重量部であり、前記加工助剤が、C₂乃至C₈モノマー、前記オレフィンと合計3乃至10の炭素原子を有する不飽和酸とのコポリマー、前記オレフィンとビニルアルコール又は酢酸ビニルとのコポリマー、炭化水素ベースゴム、炭化水素ブロックコポリマー、又は水酸基、又は酸基、又は無水基を含む官能基を含む前記加工助剤に由来するポリオレフィンである、請求項2記載の熱可塑性加硫ゴム組成物。

【請求項4】 前記硬化剤の量が、前記カルボキシル化されたニトリルゴム100重量部あたり約1乃至約12重量部であり、前記添加型硬化剤がオキサゾリン、オキサジン、フェノール樹脂、ビスマレイミド、イソシアネート、カルボジイミド、ビスイミダゾリン、多官能エポキシド、多官能アジリジン、又はこれらの組み合わせであり、前記熱可塑性樹脂が、少なくとも200℃の融点を有する、請求項3記載の熱可塑性加硫ゴム組成物。

【請求項5】 前記ニトリルゴムの量が、前記熱可塑性樹脂100重量部あたり約200乃至約375重量部であり、前記加工助剤の量が、前記熱可塑性樹脂100重量部あたり約5乃至約20重量部であり、前記加工助剤が、エチレン-アクリル酸コポリマー、マレイン酸化されたポリエチレン、マレイン酸化されたポリプロピレン、マレイン酸化されたエチレン-プロピレンゴム、スチレン-ブタジエン-スチレンのマレイン酸化されたブロックコポリマー、スチレン-ブテン-スチレンのマレイン酸化されたブロックコポリマー、又はこれらの混合物

である、請求項4記載の熱可塑性加硫ゴム組成物。

【請求項6】 前記熱可塑性樹脂が、ポリ（ブチレンテレフタレート）、ポリ（エチレンテレフタレート）、又はこれらの組み合わせであり、前記ニトリルゴムが、前記カルボン酸繰り返し基の重量の3乃至7重量部を含む、請求項5記載の熱可塑性加硫ゴム組成物。

【請求項7】 前記加工助剤が、マレイン酸エステル化されたポリエチレンであり、前記硬化剤が、2, 2'-ビス（オキサゾリン-2）、2, 2'-ヘキサメチレンジカルバモイルビス（オキサゾリン-2）、1, 3-フェニレン-2, 2'-ビス（オキサゾリン-2）、又はこれらの組み合わせである、請求項6記載の熱可塑性加硫ゴム組成物。

【請求項8】 前記組成物が、150℃、72時間において、25%以下のオイル・スウェル重量増加を有する、請求項1記載の熱可塑性加硫ゴム組成物。

【請求項9】 前記組成物が、150℃、72時間において、20%以下のオイル・スウェル重量増加を有する、請求項5記載の熱可塑性加硫ゴム組成物。

【請求項10】 前記組成物が、150℃、72時間において、15%以下のオイル・スウェル重量増加を有する、請求項7記載の熱可塑性加硫ゴム組成物。

【請求項11】 前記カルボキシル化されたニトリルゴムが、動的加硫され、硬化の程度が少なくとも80%である、請求項2記載の熱可塑性加硫ゴム組成物。

【請求項12】 前記カルボキシル化されたニトリルゴムが、動的加硫され、硬化の程度が少なくとも90%である、請求項5記載の熱可塑性加硫ゴム組成物。

【請求項13】 前記カルボキシル化されたニトリルゴムが、動的加硫され、硬化の程度が少なくとも95%である、請求項10記載の熱可塑性加硫ゴム組成物。

【請求項14】 熱可塑性加硫ゴム組成物を製造する方法であって、カルボキシル化されたニトリルゴムを、熱可塑性樹脂、加工助剤、及び添加型硬化剤の存在下で動的加硫することを含む、方法。

【請求項15】 前記熱可塑性樹脂が、少なくとも170℃の融点を有し、ポリエステル、ポリカルボネート、ポリエステルのブロックコポリマー、又はこれらの組み合わせであり、前記ニトリルゴム中のカルボン酸を含む繰返し基の量が、前記ニトリルゴム中の共役ジエン及びアクリロニトリル繰返し基100重量部を基に約1乃至約10重量部であり、前記加工助剤が、C₂乃至C₄モノマー、前記オレフィンと合計3乃至10の炭素原子を有する不飽和酸とのコポリマー、前記オレフィンとビニルアルコール又は酢酸ビニルとのコポリマー、炭化水素をベースとするゴム、炭化水素ブロックコポリマー、又は、水酸基、又は酸基、又は無水基を含む官能基を含む前記加工助剤に由来するポリオレフィンであり、前記硬化剤が、オキサゾリン、オキサジン、フェノール樹脂、ビスマレイミド、イソシアネート、カルボジイミド、ビスイミダゾリン、多官能エポキシ、多官能アジリジン、又はこれらの組み合わせである、請求項14記載の方法。

【請求項16】 前記加工助剤の量が、前記熱可塑性樹脂100重量部あたり約3乃至約30重量部であり、前記硬化剤の量が、前記カルボシキル化されたニトリルゴム100重量部あたり約1乃至約12重量部であり、前記ニトリルゴムの量が、前記熱可塑性樹脂100重量部あたり約200乃至約375重量部であり、前記熱可塑性樹脂が、少なくとも200℃の融点を有し、前記カルボシキル化されたニトリルゴムが、少なくとも80%硬化されている、請求項15記載の方法。

【請求項17】 前記熱可塑性樹脂が、ポリ（ブチレンテレフタレート）、ポリ（エチレンテレフタレート）、又はこれらの組み合わせであり、前記ニトリルゴムが、前記カルボン酸繰返し基の重量の3乃至7重量部を含み、前記加硫ゴムが、少なくとも90%硬化されており、前記加工助剤の量が、前記熱可塑性樹脂100重量部あたり約5乃至約20重量部であり、前記加工助剤が、エチレン-アクリル酸コポリマー、マレイン酸化されたポリエチレン、マレイン酸化されたポリプロピレン、マレイン酸化されたエチレン-プロピレンゴム、スチレン-ブタジエンスチレンのマレイン酸化されたブロックコポリマー、スチレン-ブテン-スチレンのマレイン酸化されたブロックコポリマー、又はこれらの混合物である、請求項16記載の方法。

【請求項18】 前記加工助剤が、マレイン酸化されたポリエチレンであり、前記硬化剤が、2, 2'-ビス(オキサゾリン-2)、2, 2'-ヘキサメチレンジカルバモイルビス(オキサゾリン-2)、1, 3-フェニレン-2, 2'-ビス(オキサゾリン-2)、又はこれらの組み合わせである、請求項17記載の方法。

【請求項19】 前記組成物が、150℃、72時間において、25%以下のオイル・スウェル重量増加を有する、請求項15記載の方法。

【請求項20】 前記組成物が、150℃、72時間において、15%以下のオイル・スウェル重量増加を有する、請求項17記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の分野】

本発明は、ポリエステル、ポリカルボネートのような高融点熱可塑性樹脂、又はセグメント化されたポリエステル-エーテルコポリマーのようなポリエステルブロックコポリマー、及び、その中に分散された、硬化されたカルボキシル化されたニトリルゴムの小さい粒を含む、熱可塑性加硫ゴム（TPV類）に関する。さらに、本発明は、熱可塑性加硫ゴムが、熱硬化性ニトリルゴムと同様の性質を有するようにする、加工助剤及び望ましくは添加型硬化剤の使用に関する。

【0002】

【発明の背景】

これまで、多くの種類の熱可塑性加硫ゴムが周知である。より詳細には、Coran及びPatelの米国特許第4,226,953号は、スチレンアクリロニトリル（SAN）樹脂及び高ゲル含量のニトリルゴムとのブレンドを含む熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0003】

Coranらの米国特許第4,141,863号は、50℃より高い軟化点を有する熱可塑性ポリエステルを使用する、架橋されたゴム及び熱可塑性直鎖結晶性ポリエステルのブレンドを含む熱可塑性組成物に関する。ゴムは、天然又は合成ジエンゴムポリウレタンゴム及びニトリルゴムを含む。ブレンドは、可塑化剤をも含む。

【0004】

米国特許第4,666,972号は、-30℃未満のガラス相転移温度を有するポリマーに加え、フッ素化されたポリオレフィンを含む、ポリアルキレンテレフタレートに関する。

【0005】

米国特許第5,397,839号は、熱可塑性ポリエステル樹脂及び水素化されたニトリルゴムのブレンドによりもたらされる改良された熱老化特性を有する熱可塑性組成物に関する。

【0006】

ハセガワらの米国特許第5, 550, 190号は、(A) 51乃至95重量%の熱可塑性ポリエステルエーテルエラストマー及び(B) 49-5%重量部のゴムを混練する間に動的架橋することにより得られる熱可塑性エラストマー組成物に関する。

【0007】

Hertらの米国特許第5, 637, 407号は、それ自体熱可塑性物質に接着するゴム/熱可塑性樹脂ブレンドを含む組成物に関し、ブレンドは、熱可塑性樹脂を混合する間、官能化され加硫されたゴムの塊を含む熱可塑性マトリックスの形である。組成物の物品は、加硫されたゴム/熱可塑性樹脂ブレンドを熱可塑性樹脂上に成形することにより得られる。

【0008】

【発明の要約】

熱可塑性加硫ゴム組成物は、一般に、少なくとも約170℃の融点、及び、エンジニアリング・プラスチックとみなされるのに十分な分子量を有する熱可塑性樹脂の連続相を有する。一般に、粒子状のカルボキシル化されたニトリルゴム相は、アクリロニトリル及び主要量の一つ以上の共役ジエンモノマー、好ましくはブタジエン又はイソプレンから製造される。一般的にいうと、これらの組成物は、乏しい加工性を有する生成物を提供する。加工助剤を添加すると、このような助剤を含まない場合に得られる粉状の生成物に対して、一般的に、加工可能な熱可塑性樹脂生成物の製造が可能であることが分かった。硬化剤は、フェノール樹脂、及びビスオキサゾリン及びビスマレイミドのような添加型硬化剤を含む。種々の成分は、熱可塑性樹脂又は熱可塑性エラストマーの融点より高い温度で動的加硫される。

【0009】

[発明の詳細な説明]

熱可塑性ポリマーは、望ましくは、極性であり、結晶性であり、高い融点を有する。熱可塑性ポリマーの融点は、望ましくは、少なくとも170℃、望ましくは少なくとも200℃、及びさらに好ましくは少なくとも220℃である。過度

に高い融点は、熱可塑性樹脂とカルボキシ化されたニトリルゴムの融解混合中に、高い融点温度がニトリルゴムを分解してしまうので、避ける。したがって、熱可塑性樹脂は、一般に、 260°C より低い、及びより望ましくは 240°C より低い、高い融点を有する。適する熱可塑性ポリマーは、ポリエステル、ポリカルボネート、ポリエステルのブロックコポリマーなどである。

【0010】

ポリエステルは、縮合ポリマーである。種々のポリエステルが、芳香族又は脂肪族又はこれらの組み合わせのいずれかであり、一般に、合計2乃至6の炭素原子、望ましくは約2乃至約4の炭素原子を有するグリコールのようなジオールと、合計約2乃至約20の炭素原子、好ましくは約3乃至約15の炭素原子を有する脂肪族酸、又は合計約約8乃至約15の炭素原子を有する芳香族酸との反応に直接又は間接的に由来する。一般に、芳香族ポリエステルは、好ましくはポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリトリメチレンテレフタレート (PTT)、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、ポリエチレンイソフタレート、及びポリブチレンナフタレートである。

【0011】

種々のポリカルボネートも又使用することができ、カルボン酸のエステルも同様である。適するポリカルボネートは、ビスフェノールA、例えば、ポリ(カルボニジオキシー-1,4-フェニレンイソプロピリデン-1,4-フェニレン)をベースにする。

【0012】

適するポリエステルブロックコポリマーは、セグメント化されたポリエステル-ポリエーテルなどを含む。これらのブロックコポリマーは、ポリエステルの少なくとも一つのブロックと、2乃至6の炭素原子を有するグリコール、例えば、ポリエチレングリコール、又は2乃至6の炭素原子を有するアルキレンオキシドに由来するポリエステルのような少なくとも一つのゴムブロックを含む。好ましいブロックポリエステル-ポリエーテルポリマーは、ポリブチレンテレフタレート-b-ポリテトラメチレングリコールであり、デュ・ポン (DuPont) からハイトレル (Hytrel) として入手可能である。

【0013】

種々の熱可塑性樹脂の種々の分子量は、エンジニアリング・プラスチックとして適するものである。したがって、種々のポリエステルの重量平均分子量は、一般に約40,000以上で110,000をさらに越えるような高い分子量の範囲であり、好ましくは、約50,000乃至約100,000の範囲である。

【0014】

本発明の熱可塑性加硫ゴム組成物のゴム相は、カルボキシル化されたニトリルゴムを含む。このようなゴムは、良好な物理特性及び加工性を生じるために、望ましくは、50ミクロン未満、より好ましくは約1乃至10ミクロンの小さい粒子径を有する。ニトリルゴムは、一般に、4乃至8の炭素原子を有する共役ジエン、望ましくはイソプレン、さらに好ましくはブタジエン、及びアクリロニトリルに由来する。コポリマー内の共役ジエン含量は、一般に大部分を占め、すなわち、約50乃至約80重量部であり、望ましくは約60乃至約75重量部である。したがって、コポリマーのアクリロニトリル含量は、少量であり、すなわち、約20重量%乃至約50重量%、好ましくは約25乃至約40重量%である。アクリロニトリルの実際の量は、アクリロニトリルの量を増やすと、耐油性、引張強度、硬度及び耐摩耗性を改良するので、最終的な使用目的によって変化する。しかし、ニトリルゴム中のアクリロニトリルの量が増加すると、低温での特性に不利に影響する。

【0015】

本発明で使用するニトリルゴムは、不飽和酸、例えば、アクリル酸、メタクリル酸などに由来するような、ペンダントカルボキシル基を含む。ニトリルゴム中でコポリマー化されるカルボン酸モノマーの量は、一般に、アクリロニトリル及び共役ジエンモノマーに由来するニトリルゴム100重量部あたり、約1乃至約10重量部、好ましくは約3乃至約7重量部である。硬化の際、カルボキシル化されたニトリルゴムは、コポリマー中に存在する不飽和により、又は、ペンダントカルボン酸基を経て架橋される。

【0016】

本発明で使用するニトリルゴムの量は、一般に、一つ以上の熱可塑性ポリマー

100重量部あたり約50乃至約400重量部、望ましくは約200乃至約375重量部、さらに好ましくは約230乃至約360重量部である。

【0017】

これまで、加工助剤を含まない、カルボキシル化されたニトリルゴムを含む極性のある熱可塑性加硫ゴム組成物は、プラスチックのゴムに対する比が1対3のような場合、一般に、加工の間粉末を形成した。混合中であって硬化の前に組成物に加工助剤を添加すると、加工性における実質的な改良が得られることが予期せぬことに分かった。例えば、粉末の形成が避けられ、そして得られる生成物は加工可能な熱可塑性物質である。プラスチックの末端基及びゴム中のカルボン酸硬化部位によるゴム上へのプラスチックポリマーのビスオキサゾリングラフトは、TPV形成の間生じ得る。その場で形成することのできる、この相溶化剤は、TPV機械的特性にも又貢献する。

【0018】

さらに、バルク相溶化剤として作用する、加工助剤は、一般には、炭化水素ポリマーであり、任意に、しかし好ましくは、官能基、例えば、好ましくはペンダントを有するポリマーである。このような炭化水素ポリマーは、ポリエチレン又はポリプロピレンのようなC₂乃至C₈モノマーに由来するポリマーを含む。加工助剤の他の種類は、マレイン酸、アクリル酸などのような合計3乃至約10の炭素原子を有する不飽和酸を有するオレフィンの種々のコポリマーであり、ポリ(エチレン-アクリル酸)が適する。エチレン-ビニルアルコール又はエチレン酢酸ビニルコポリマーなども又適する加工助剤である。加工助剤の他の種類は、エチレン-プロピレンコポリマー、エチレン-プロピレン-ジエンコポリマー(すなわち、EPDM)などの種々の炭化水素をベースにするゴムである。さらに、適する種類は、スチレン-ブタジエンスチレン(例えば、シェル(Shell))により製造されるクラトン(Kraton、商標)等級)、スチレン-エチレン-ブテンスチレンブロックコポリマーなどのような、種々の炭化水素ブロックコポリマーである。

【0019】

加工助剤の官能基は、一般に、熱可塑性樹脂、又はカルボキシル化されたニト

リルゴム、又は、下述の硬化剤の極性基と反応することのできるいずれかの基を含み得る。このような官能基は、エチレンービニルアルコールコポリマーに存在するような水酸基を含み、酸基又は無水基が好ましい。酸基は、一般に、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸などのような3乃至10の炭素原子を有する不飽和酸から得られる。無水物は、上記の酸の種々の無水物を含み、無水マレイン酸が好ましい。完全な官能化化合物の量は、上記の加工助剤の総量の約0.2乃至約6乃至10重量%である。

【0020】

相溶化剤としても作用する好ましい加工助剤は、マレイン酸化されたポリエチレン、マレイン酸化されたポリプロピレン、エチレンーアクリル酸コポリマー、マレイン酸化されたスチレンーエチレンーブテンスチレンーブロックコポリマー、マレイン酸化されたスチレンーブタジエンスチレンブロックコポリマー、マレイン酸化されたエチレンープロピレンゴム、ポリプロピレン又はポリエチレン及びEPDMゴム（例えば、約35のショアーA乃至約50のショアーD硬度を有する、サントプレネ（Santoprene、商標））のブレンド及び硬化ブレンドなどを含む。マレイン酸化されたポリエチレン、マレイン酸化されたエチレンープロピレンゴム、及びマレイン酸化されたスチレンーブタジエンスチレンブロックコポリマーが高度に好ましい。

【0021】

加工及び／又は相溶化助剤の量は、一般に、熱可塑性樹脂100重量部あたり約3乃至約30重量部であり、好ましくは約5乃至約20重量部である。

【0022】

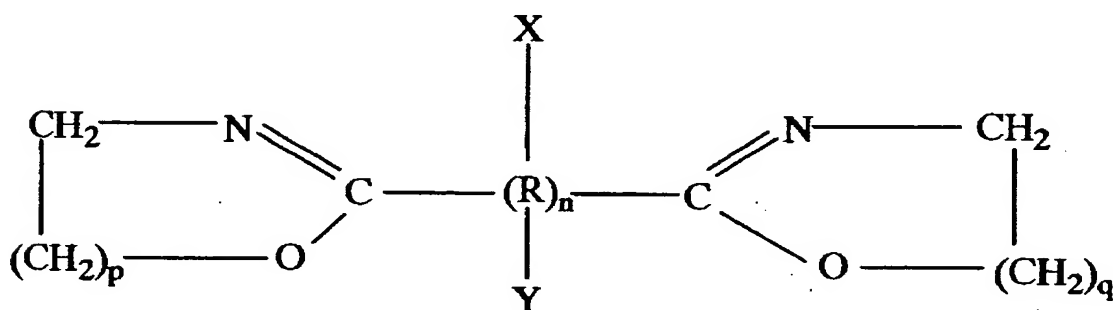
カルボキシル含有ニトリルゴムへ加工助剤を使用すると、動的加硫の後、高度に相溶性のあるブレンドを形成し、このブレンドにおいて、熱可塑性樹脂又は熱可塑性エラストマーは、一般に、連続する相を構成し、ゴム粒子は不連続相を構成する。しかし、他の形態も存在し得る。

【0023】

本発明のもう一つの改良点は、可塑相を破壊せず、水のような揮発性化合物を形成しない、添加型硬化剤を使用することである。例えばフリーラジカル生成化

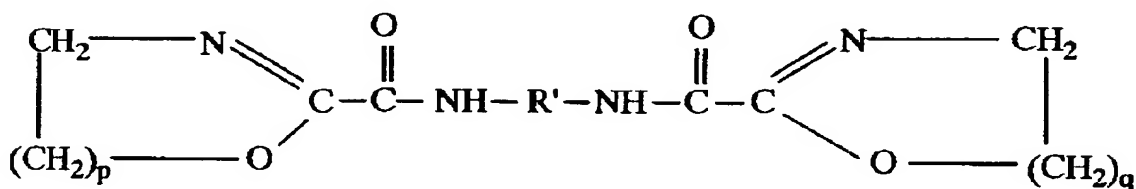
合物のような他の硬化剤も使用することができるが、これは望ましくなく、従って、一般に、カルボキシル化されたニトリルゴム100重量部あたり1.0重量部未満、及び望ましくは0.5重量部未満の量のように少量で使用される。高度に好ましい添加型硬化剤又は架橋剤は、以下の式

【化1】



又は

【化2】



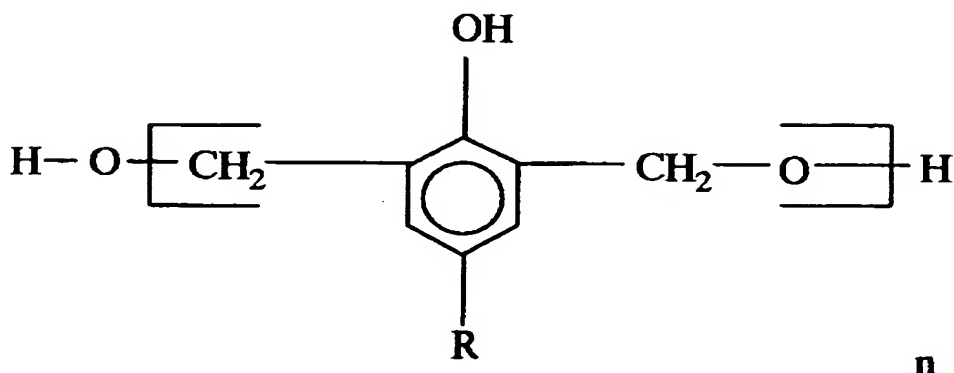
(式中、R又はR'は、1乃至24の炭素原子を有するアルキレン又はアリレンのような脂肪族又は芳香族炭化水素基であって、任意に一つ以上の、1乃至6の炭素原子を有するアルキル基で置換されているか、又は、6乃至9の炭素原子で置換されており、nは0又は1であり、nが1の場合、X及びYは水素原子であるか、独立に、2-オキサゾリン基又は1,3-オキサジン基であるか、又は、2-オキサゾリン基又は1,3-オキサジン基及び水素原子であり、残りの炭素原子は、水素原子を有し、p及びqは、それぞれ1又は2であり、nが0のときR、X、及びYは存在しない。)を有するような種々のオキサゾリン又はオキサジンである。さらに、上記の式のそれぞれのオキサゾリン基は、任意に1乃至6の炭素原子のアルキルで置換されている。さらに、上記の多価のオキサゾリンの

記載は、米国特許第4,806,558号にあり、本明細書に援用する。好ましいオキサゾリンは、2,2'-ビス(オキサゾリン-2)、2,2'-ヘキサメチレンジカルバモイルビス(オキサゾリン-2)、及び1,3-フェニレン-2,2'-ビス(オキサゾリン-2)を含む。

【0024】

フェノール樹脂同様種々のビスマレイミドも硬化剤として使用することができる。ビスマレイミドの例は、メチレンジアニリンをベースにするビスマレイミド(例えば、チバ・ガイギー(Ciba-Geigy)のマトリミド(Matrimid) 5292A)、トルエンジアミンをベースにするビスマレイミド(例えば、デュ・ポンのHVA-2)などを含む。フェノール性硬化剤は、当技術分野及び文献に周知であり、フェノールのホルムアルデヒドとの重合により得られるポリマーを含む。重合速度は、pHに依存し、最も高い反応速度は、高い及び低いpHの両方で生じる。フェノール樹脂の調製についてのより詳細な記載は、“Principles of Polymerization” 第3版、George Odian、125頁乃至131頁、John Wiley Sons, Inc., ニューヨーク州ニューヨーク、1991になされており、本明細書に援用する。特定のフェノール樹脂の例は、スケネクテディー・ケミカルズ(Schenectady Chemicals)の、

【化3】



式中、Rが、イソオクチルであり、nが1乃至12であるSP-1045、及び式中、Rがt-ブチルであり、nが1乃至10であるHRI-1367を含む。

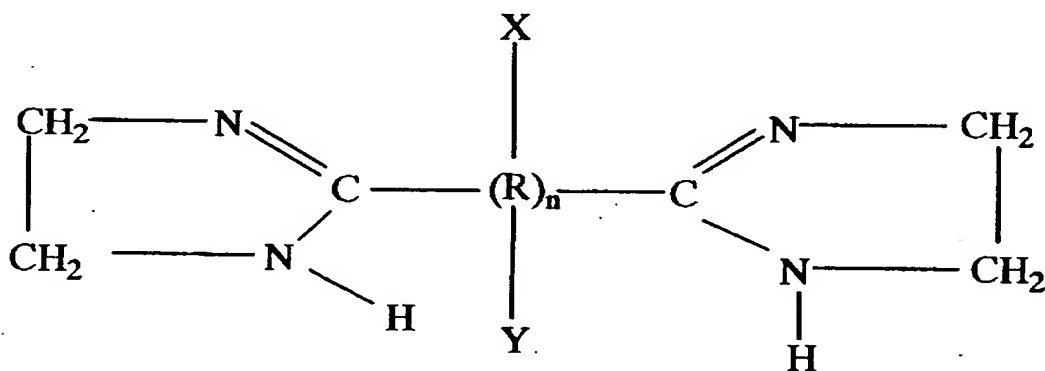
【0025】

他の添加型硬化剤は、1, 4-フェレンジイソチアネート、イソフォロンジイソシアン α , ω -イソシアネート末端化ポリマーのような種々のイソシアネート、ポリ(トリイソプロピルフェニレンカルボジイミド)、すなわち、レイン・ケミー(Rhein Chemie)のスタボキソルーP(Staboxol-P)などの種々のカルボジイミド、及び、種々のビスイミダゾリン類を含む。

【0026】

多官能イミダゾリンは、式

【化4】



(式中、R及びnは上記の多官能(多価)オキサゾリンについて定義したのと同様であり、X及びYは、水素原子であるか、又はそれぞれ、イミダゾリン基、又はイミダゾリン基及び水素基である。好ましい多官能イミダゾリンは、ビスイミダゾリンである。

【0027】

添加型硬化剤のさらにもう一つの群は、種々のシェル・イポソ(Shell Epon、商標)樹脂のような種々の多官能エポキシド、エポキシド化された植物油、トリス(2, 3-エポキシプロピル)イソシアネート、及び4, 4'-メチレンビス(N, N'-ジグリシジルアニリン)、及び、多官能アジリジンである。

【0028】

硬化剤の量は、一般に、カルボキシル化されたニトリルゴム100重量部あた

り約1乃至12、望ましくは2乃至10、及び好ましくは約2.5乃至約7重量部である。添加型硬化剤は、ニトリルゴム中に存在するカルボン酸基又はジエンモノマーに由来するジエン炭化水素部分の二重結合と反応することにより架橋をもたらす。使用する硬化剤の量は、少なくとも部分的に硬化されたニトリルゴムを与えるものであり、好ましくは十分に又は完全に加硫されたニトリルゴムを与える。

【0029】

本明細書及び特許請求の範囲において使用される「十分に加硫された」及び「完全に加硫された」という語は、架橋されたゴムのエラストマー特性が、熱可塑性加硫ゴム組成物を別にして、従来の加硫された状態のゴムのエラストマー特性と同程度であるという状態へ、又は、引張強度に変化が生じないことにより示される状態へ、加硫されるゴム成分が硬化されたことを意味する。加工の程度は、ゲル含量、又は逆に抽出可能成分として記載され得る。代わりに、硬化の程度は、架橋密度という語により表わされ得る。これらの記載はすべて当技術分野に周知であり、例えば、米国特許第5,100,947号及び5,157,081号に記載されており、本明細書に援用する。「部分的に加硫された」（すなわち、硬化の程度）という言葉は、カルボキシル化されたニトリルゴムの約30重量%以下、及び、望ましくは約10重量%以下が、80℃のメチルエチルケトンに溶解することを意味する。「完全に加硫された」（すなわち、硬化の程度）という語は、硬化されたカルボキシル化されたニトリルゴムの約5%以下が80℃のメチルエチルケトンに溶解することを意味する。

【0030】

熱可塑性樹脂、ニトリルゴム、加工助剤、及び硬化剤に加え、本発明の組成物は、補強剤及び非補強充填剤、エキステンダー、抗酸化剤、安定剤、ゴム加工油、エキステンダー油、潤滑剤、可塑化剤、抗ブロッキング剤、帯電防止剤、ワックス、起泡剤、顔料、難燃剤、及び、ゴム成形分野に周知の他の加工助剤を含み得る。このような添加剤は、総組成物の約60重量%までを構成し、及び、可塑化相、ゴム相、又は両方に存在する。使用し得る充填剤及びエキステンダーは、炭酸カルシウム、クレー、シリカ、タルク、二酸化チタン、カーボンブラックな

どの従来の無機充填剤を含む。ゴム加工油は、一般に、石油分画に由来するパラフィン性、ナフテン性、又は芳香性油である。組成物中に存在する特定のゴム又はゴム類と共に通常使用される種類を使用し、ゴム成分総量をベースにした量は、0乃至100phrであり、好ましくは約10乃至約40phrの範囲であり得る。

【0031】

部分的又は好ましくは完全な架橋は、上記のゴム硬化剤の一つ以上を、熱可塑性樹脂又は熱可塑性エラストマー及びゴムのブレンドに添加し、そして、従来の加硫条件下でゴムを所望の程度に加硫することによってなされ得る。しかし、好ましくは、ゴムは、動的加硫法により架橋される。明細書及び特許請求の範囲で使用するように、「動的加硫」という語は、熱可塑性加硫ゴム組成物に含まれるゴムの加硫又は硬化法を意味し、この方法において、ゴムは、ポリエステル成分の融点より高い温度でのせん断条件下で加硫される。したがって、ゴムは、架橋されると同時に、ポリエステルマトリックス内に微細な粒子として分散するが、上記のように、他の形態も又存在し得る。動的加硫は、熱可塑性加硫ゴム成分を、ロールミル、バンバリーミキサー、ブラベンダー混合器、連続混合器、混合押出器など、従来の混合装置において上昇された温度で混合することにより行われる。動的加硫された組成物の顕著な特徴は、ゴム成分が部分的又は十分に硬化されているという事実にもかかわらず、組成物は、押出し、射出成形、ブロー成形、及び圧縮成形のような従来のプラスチック加工技術によって加工及び再加工され得ることである。スクラップ又はばりも回収され、再加工され得る。

【0032】

以下の一般的な方法は、以下の実施例において、本発明の熱可塑性加硫ゴムの製造に使用された。熱可塑性ポリエステル、ニトリルゴム、及び加工助剤を、ブラベンダーミキサーにおいて、熱可塑性ポリエステルが融解し、ブレンドを形成するのに十分な温度で混合した。次に、硬化剤を架橋されたゴムに添加し、最大溶融コンシステンシーに到達するまで、通常1乃至5分間、次にさらに追加の2乃至3分間、混合を続けた。成分添加の順序は変化し得るが、しかし、一般的には、充填剤のすべては、実質的な架橋、又は加硫が起きる前に添加すべきである

。安定化剤及び可塑化剤は、加硫の前又は後のいずれかに添加し得る。加硫された組成物は、混合器から取出され、シート状にされ、そして、熱可塑性成分の融点より30℃乃至50℃高い温度で圧縮形成され、そして、減圧下100℃未満で冷却する。次に、成形されたシートの性質を測定した。

【0033】

本発明の熱可塑性加硫ゴム組成物は、一般的に、良好な引張強度、良好な伸び、及び良好な圧縮永久歪を有する。最も注目すべきは、それらは非常に低いオイル、すなわち、熱硬化性ニトリルゴムに比すべき優れた油耐性特性を有することである。150℃で72時間の重量増加の重量百分率により測定されたオイル・スウェル値は、一般に、25%以下、望ましくは20%以下、及び望ましくは15%以下である。

【0034】

本発明の熱可塑性加硫ゴム組成物は、ニトリルゴムが使用される場合であれば使用することができる。したがって、これらは、シール、ガスケット、ホース、ブーツなどとして、特に自動車への適用に使用することができる。本発明は、以下の例示のための実施例を参照にしてよりよく理解され得るが、本発明をこれに限定するものではない。

【0035】

熱可塑性加硫ゴム（TPV類）は、実験室ブラベンダープラスティコーダー（Brabender-Plasticorder）、モデルEPL-V5502中で製造される。混合ボールは、ローラー型のローターを有する60mlの容量を有し、サンプルを40乃至45gのバッチ重量で良好に混合した。より大きいバッチ重量のTPV類について、より少ない嵩高いカム・ローターを使用した。85mlのボール容量であった。TPV類は、他に示さない限り、240℃で75rpmのローター速度で調製した。ゴムの添加の前に、混合器の空洞中で、プラスチック物質を融解又は部分的に融解した。ゴム及びプラスチックのメルト・ブレンドができるだけ完全な均質状態になるために、1乃至2分間の定常トルクが得られた後、硬化剤を添加して約8分間硬化を続けた。硬化の間、トルクの上昇が観察されたが、硬化の約4乃至5分後に減少した。得られたTPVを熱い

ときに冷圧でシート状にし、続いて物理的試験のための試験片を作るために 250℃で圧縮成形した。硬化の前に、可塑化剤をゴムとプラスチックのメルト・ブレンドに添加した。プラスチックとゴム物質をメルト・ブレンドするとき、ゴムの添加の前に少なくとも部分的にプラスチックが融解していることが重要である。混合器中でゴムのみを粉碎すると、ゴムの熱酸化性架橋を導きゴムが粉末状になる。

【0036】

上記の一般的な方法を使用し、表 1 乃至 4 に記載する特定の割合で配合し、調製した。

【0037】

【表 1】

表 1

| 実施例 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|--------------------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|------|
| 組成 | | | | | | | | | | |
| ニボル 1072×28 | 76 | 76 | 76 | 68 | 68 | 70 | 80 | 76.5 | 76.5 | 76 |
| バロックス 315 | 24 | 24 | 24 | 32 | 32 | 30 | 20 | 23.50 | 23.50 | 24 |
| 1,3-PBO | -- | -- | -- | 2.27 | 2.27 | 2.12 | 2.87 | -- | -- | -- |
| ポリブンド 3009 | -- | -- | 2.38 | -- | 4.53 | 2.12 | 2.49 | 2.35 | 2.35 | 2.38 |
| SP-1045 | -- | 3.56 | 3.56 | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| ウルトラノックス 626 | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | 1.56 | 1.56 | -- |
| TPAP | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | 5.12 |
| イルガノックス B225 | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | 3.14 |
| HVA-2 | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | 2.51 | -- | -- |
| マトリミド 5292A | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | 2.51 | -- |
| 特性 | | | | | | | | | | |
| 硬度 (シヨアー A) | 67 | 78 | 79 | 85 | 87 | 86 | 79 | 83 | 83 | 79 |
| 極限引張強度 (psi) | 1208 | 1756 | 1891 | 2423 | 2855 | 3271 | 1803 | 2563 | 2515 | 1849 |
| 極限伸び (%) | 205 | 193 | 216 | 203 | 243 | 256 | 202 | 254 | 247 | 231 |
| M 100 (psi) | 700 | 946 | 966 | 1317 | 1393 | -- | 883 | 1057 | 1063 | 874 |
| CS (%、22時、100°C) | -- | 9 | 10 | 17 | 18 | 19 | 11 | 13 | 15 | -- |
| CS (%、22時、150°C) | -- | 29 | 29 | 40 | 35 | 35 | 23 | 29 | 29 | 52 |
| 重量増加 (%、72時、150°C) | -- | 18 | 23 | 15 | 21 | 17 | 22 | 19 | 18 | 16 |
| 残留伸び (%) | 13 | 9 | 11 | 16 | 18 | 13 | 7 | 11 | 11 | 9 |
| 生成物のコンシステンシー | T | P | T | P | T | T | T | T | T | T |

T: 熱可塑性 P: 粉末状

【表2】

表 2

| 実施例 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 |
|-------------------|------|------|------|------|------|------|
| 組成 | | | | | | |
| ニポール 1072×28 | 75 | 76 | 76 | 76 | 76 | 76 |
| パロックス 315 | 25 | 24 | 24 | 24 | 24 | 24 |
| 1,3-PBO | 2.34 | 2.38 | 2.38 | 2.38 | 2.38 | 2.41 |
| ポリボンド 3009 | -- | 2.38 | -- | -- | -- | -- |
| ロイヤルトフ 490 | -- | -- | -- | -- | -- | 7.22 |
| クラトン FG-1901X | -- | -- | -- | 2.38 | -- | -- |
| イルガノックス B225 | 3.10 | 3.14 | 3.14 | -- | -- | 2.24 |
| HD 6706.19 | -- | -- | 2.38 | -- | 2.38 | -- |
| 特性 | | | | | | |
| 硬度 (ショアー A) | -- | -- | -- | 79 | 81 | 73 |
| 極限引張強度 (psi) | -- | -- | -- | 2289 | 2048 | 1277 |
| 極限伸び (%) | -- | -- | -- | 238 | 225 | 188 |
| M 100 (psi) | -- | -- | -- | 915 | 923 | 669 |
| CS (%、22時、150℃) | -- | -- | -- | 30 | 32 | -- |
| 重量増加 (%、72時、150℃) | -- | -- | -- | 18 | 18 | -- |
| 残留伸び (%) | -- | -- | -- | 7 | 8 | 6 |
| 生成物のコンシステンシー | P | T | T | T | T | T |

P: 粉末状

T: 熱可塑性

【0039】

【表3】

表 3

| 実施例 | 17 | 18 | 19 |
|---------------------|------|------|-------|
| 組成 | | | |
| ニホール 1072×28 | 76 | 76 | 69.00 |
| イルガノックス B225 | 3.17 | -- | -- |
| 75PBT/25PBI | 24 | -- | -- |
| PET 13339 | -- | 24 | -- |
| ハイトレル 8238 | -- | -- | 31.00 |
| ポリボンド 3009 | 2.38 | 2.38 | 2.37 |
| 1,3-PBO | 2.38 | 3.40 | 3.04 |
| 特性 | | | |
| 硬度 (ショアー A) | 79 | 82 | 85 |
| 極限引張強度 (psi) | 1911 | 1566 | 2630 |
| 極限伸び (%) | 253 | 161 | 242 |
| M 100 (PSI) | 773 | 1052 | 1144 |
| CS (%、22 時、100°C) | 20 | 14 | 25 |
| CS (%、22 時、150°C) | 40 | 26 | 40 |
| 重量増加 (%、72 時、150°C) | 19 | 20 | -- |
| 残留伸び (%) | 7 | 11 | 12 |
| 生成物のコンシステンシー | T | T | T |

T: 熱可塑性

【0040】

【表 4】

表 4

| 実施例 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 |
|--------------------|------|-------|-------|------|------|-------|------|-------|------|------|-------|
| 組成 | | | | | | | | | | | |
| ニポール 1072×28 | 65 | 65 | 65 | 70 | 76 | 76 | 70 | 76 | 76 | 76 | 76 |
| バロックス 315 | 35 | 35 | 35 | 30 | 24 | 24 | 30 | 24 | 24 | 24 | 24 |
| ポリポンド 3009 | 2.58 | 2.57 | 2.57 | 6.55 | 2.38 | 2.39 | 6.56 | 2.38 | 2.38 | 2.38 | 2.41 |
| 1,3-PBO | 2.03 | 2.04 | 2.04 | 2.18 | 2.40 | 2.41 | 2.19 | 2.38 | 2.38 | 2.38 | 2.41 |
| イルガノックス B225 | 3.14 | 3.14 | 3.14 | 2.18 | 2.29 | 2.29 | 2.45 | 2.29 | 2.29 | 2.29 | 2.29 |
| レオフォス 50 | - | 16.32 | 25.35 | - | - | - | - | - | - | - | 11.39 |
| ユニブレックス 809 | - | - | - | - | 7.71 | - | - | - | - | - | - |
| ユニブレックス 413 | - | - | - | - | 7.67 | - | - | - | - | - | - |
| プラストホール BSA | - | - | - | - | - | 18.75 | - | - | - | - | - |
| バラブレックス G30 | - | - | - | - | - | - | - | 17.62 | - | - | - |
| レマーク P-40-60 | - | - | - | - | - | - | - | 11.50 | - | - | - |
| カルソール 8450 | - | - | - | - | - | - | - | - | 7.76 | - | - |
| カルソール 5120 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 7.71 | - |
| フレクソン 885 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 7.60 |
| 特性 | | | | | | | | | | | |
| 硬度 (シヨアー A) | 90 | 86 | 83 | 86 | 77 | 71 | 82 | 72 | 78 | 76 | 65 |
| 極限引張強度 (psi) | 2709 | 1927 | 1698 | 2643 | 1672 | 1595 | 1771 | 1533 | 1891 | 1664 | 1103 |
| 極限伸び (%) | 249 | 231 | 235 | 262 | 250 | 254 | 248 | 251 | 239 | 230 | 204 |
| M 100 (PSI) | 1447 | 1034 | 902 | 1230 | 687 | 623 | 880 | 644 | 779 | 758 | 602 |
| CS (%、22時、100°C) | 19 | 19 | 21 | 20 | - | 13 | 18 | - | - | - | 14 |
| CS (%、22時、150°C) | 36 | 36 | 36 | 38 | 34 | 29 | 34 | - | - | - | 34 |
| 重量増加 (%、72時、150°C) | 14 | 1 | 4 | 18 | 4 | 8 | 9 | - | - | - | 5 |
| 残留伸び (%) | 19 | 13 | 13 | 16 | 9 | 5 | 13 | 7 | 8 | 7 | 7 |
| 生成物のコンシステンシー | T | T | T | T | T | T | T | T | T | T | T |

T: 熱可塑性

エラストマー性物質

ニポール (Nipol) 1072X28 : カルボン酸官能化ニトリルゴム。アクリロニトリル結合 : 27重量%まで。カルボン酸含量 : ゴム100重量部あたり0.08当量まで。ゲル含量 : メチルエチルケトン中50乃至60重量% (ゼオン・ケミカルズ・インク (Zeon Chemicals, Inc.)、ケンタッキー州ルイスビル)。

【0042】

ニポールDN3635 : ゲルを含まないニトリルゴム。アクリロニトリル結合 : 36重量% (ゼオン・ケミカルズ・インク、ケンタッキー州ルイスビル)。

【0043】

ケミガム (Chemigum) HR665 : 結合された抗酸化剤及び34重量%のアクリルニトリル結合を有するニトリルゴム (グッドイヤー・タイヤ・アンド・ゴム・カンパニー (Goodyear Tire and Rubber Company)、オハイオ州アクロン)。

【0044】

可塑性物質

バロックス (Valox) 315 : 約105,000の重量平均分子量及び約50,000の数平均分子量を有するポリ (テトラメチレンテレフタレート) (ジー・イー・プラスティクス (GE Plastics)、マサチューセッツ州ピッツフィールド)。

【0045】

75PBT/25PBI : 75 : 25重量部のポリ (ブチレンテレフタレート/イソフタレート) 実験用ポリマー (アモコ・ケミカルズ (AMOCO Chemicals)、イリノイ州ナパービル)。

【0046】

PET13339 : 修飾されたポリ (エチレンテレフタレート)、融点235℃ (イーストマン・ケミカル・カンパニー (Eastman Chemical Company)、テネシー州キングスポート)。

【0047】

ハイトレル8238：ショアーD硬度82を有するポリエステルエーテルセグメント化されたブロックコポリマー熱可塑性エラストマー（デュ・ポン・カンパニー、デラウェア州ウィルミントン）。

【0048】

加工助剤

ロイヤルトフ（Royal tuf）490：1重量%の結合した無水マレイン酸を含むマレイン酸化されたEPDMゴム（ユニロイヤル・ケミカル・カンパニー（Uniroyal Chemical Company）、コネチカット州ミドルベリー）。

【0049】

クラトン（Kraton）F-1901X：2重量%の結合した無水マレイン酸を含むマレイン酸化されたスチレン／エチレン－ブテン／スチレントリブロックコポリマー（シェル・ケミカル・カンパニー、テキサス州ヒューストン）。

【0050】

ポリボンド（Polybond）3009：1重量%の結合した無水マレイン酸を含むマレイン酸化された高感受性ポリエチレン（ユニロイヤル・ケミカル・カンパニー、コネチカット州ミドルベリー）。

【0051】

HD6706. 19：高密度ポリエチレン（エクソン・ケミカル・カンパニー（Exxon Chemical Company）、テキサス州ヒューストン）。

【0052】

架橋化合物

1, 3-PBO：1, 3-フェニレンビス-2, 2'-（オキサゾリン-2）（トラマコ・ジャパン（Tramaco Japan）Ltd. , 日本国東京）。

【0053】

SP-1045：アルキル化されたフェノール／ホルムアルデヒド樹脂（シェネクタディー・インターナショナル・インク、ニューヨーク州シェネクタディー）。

）。

【0054】

HVA-2 : 2, 4-ビスマレイミドトルエン (デュ・ポン・ダウ・エラストマース (Dow Elastomers)、オハイオ州ストウ)。

【0055】

マトリミド5292A : ビス (4-メチルイミドフェニル) メタン (チバ・ガイギー・コーポレーション、ニューヨーク州ブリュースター)。

【0056】

TPAP : トリメチロールプロパントリス (2-メチルー1-アジリデネンプロピオネート) (アルドリッチ・ケミカル・カンパニー (Aldrich Chemical Company)、ウイスコンシン州ミルウォーキー)。

【0057】

可塑化剤

レオフォス (Reofos) 50 : イソプロピル化されたトリフェニルフォスフェート (C. P. ホール・カンパニー (Hall Company)、オハイオ州ストウ)。

【0058】

ユニプレックス (Uniplex) 809 : ポリエチレングリコールビス (2-エチルヘキサノエート) (ユニテックス・コーポレーション (Unitex Corporation)、ノースキャロライナ州グリンズボロ)。

【0059】

ユニプレックス413 : 置換されたベンゼンスルホンアミド (ユニテックス・コーポレーション、ノースキャロライナ州グリンズボロ)。

【0060】

プラストホール (Plasthall) BSA : N-*n*-ブチルベンゼンスルホンアミド (C. P. ホール・カンパニー、オハイオ州ストウ)。

【0061】

パラプレックスG-30 : 混合された二塩基酸ポリエステル (C. P. ホール・カンパニー、オハイオ州ストウ)。

【0062】

レマーク (Remarc) P-40-60: 39重量%の塩素で塩素化された
パラフィン油 (ハーウィック・ケミカル・コーポレーション (Harwick
Chemical Corporation)、オハイオ州アクロン)。

【0063】

カルソール (Calsoil) 8450; 5120: ナフタレン性加工油 (サン
・カンパニー (Sun company)、オハイオ州カントン)。

【0064】

フレクソン (Flexon) 885: パラフィン性加工油 (エクソン・オイル
・カンパニー (Exxon Oil Company)、テキサス州ヒュースト
ン)。

【0065】

抗酸化剤

イルガノックス (Irganox) B225: フェノール／亜リン酸ベース抗
酸化剤 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ・コーポレーション (Ciba
Speciality Chemicals Corporation)、ミシ
ガン州トロイ)。

【0066】

実施例1は、カルボキシル化されたニトリルゴム及びポリ (ブチレンテレフタ
ラート) の熱可塑性ブレンドの調製を記載する。

【0067】

【実施例】

表1は、カルボキシル化されたニトリルゴム及びPBTの硬化された組成物へ
の加工助剤の影響を例示する。

【0068】

フェノール樹脂を有する実施例1のブレンドの硬化において、粘着質で粉末状
の生成物を分離した (実施例2)。この粉末状の生成物の試験片を圧縮成形した
が、良好な機械性を示した。実施例3において、マレイン酸化された高密度のポ
リエチレン (ポリボンド3009) を実施例2の配合に添加すると、粉末状でな

く、容易に混合器から取り除くことのできるTPVを生成した。TPV類の機械的特性は、実施例1の未硬化ブレンドよりも非常に良好である。

【0069】

硬化剤として1, 3-フェニレンビス-2, 2'-（オキサゾリン-2）を使用してカルボキシル化されたニトリルゴム及びポリ（ブチレンテレフタレート）のブレンドから試みられたTPV調製もまた、加工助剤の非存在下で、粘着性で粉末状の生成物を生成した（実施例4）。オキサゾリン硬化剤とともに加工助剤を使用すると、混合器の空洞から容易に取り除くことのできる熱可塑性生成物を生成した（実施例5）。実施例6は、実施例5で使用された量と比較して減少された量の加工助剤でのTPVの調製を示す。一般に、TPV配合中のプラスチック含量が低いほど、加工不可能な生成物を製造する機会が増加する。ポリボンド3009の使用は、非常に低いプラスチックのゴムに対する比（20：80、実施例7）で加工可能なTPV単位を調製する。

【0070】

実施例8乃至10は、カルボキシル化されたニトリルゴム、ポリ（ブチレンテレフタレート）、及びマレイン酸化された高密度ポリエチレン加工助剤をベースにし、マレイミド及びアジリジン硬化剤とともに加工可能なTPV類を製造する方法を示す。

【0071】

表2は、異なる加工助剤の使用を示す。

【0072】

実施例11において、ニポール1072×28及びバロックス315（72：25ゴム対プラスチック重量比）のメルト・ブレンドを240℃で75rpm・カム・ローター速度で製造した。1, 3-PBO硬化剤を添加した後、ローター速度を200rpmに増加し、この速度で硬化を9分間続けた。硬化の間、せん断加熱が物質温度を296℃へ上昇させた。混合器の空洞に張り付いた「砕けやすい」生成物が得られた。可塑相（バロックス315）の一部をより高密度のポリエチレン又はマレイン酸化された高密度ポリエチレンのいずれかで置き換えて、実施例11の方法を繰り返した（実施例12及び13）。両方の場合、得られ

た物質は、混合器からきれいに取り除くことができ、硬化を75rpmで行った対応する実験と比べてわずかにより「砕けやすい」のみであった。これらの実施例は、本発明の熱可塑性TPV類の製造における加工助剤の重要性をさらに示す。

【0073】

実施例14、15、及び16は、それぞれ、マレイン酸化されたスチレン／エチレンブテン／スチレントリブロックコポリマー、高密度ポリエチレン及びマレイン酸化されたEPDMとともに得られる加工可能なTPV類の特性を示す。マレイン酸化されたEPDMが加工助剤である場合、軟らかい組成物を得ることができる。

【0074】

表3は、異なる熱可塑性樹脂の使用を示す。

【0075】

ポリ（ブチレンテレフタレートーコーイソフタレート）（実施例17）、修飾されたポリエチレンテレフタレート（実施例18）、及びポリ（ブチレンテレフタレート／ポリ（テトラメチレングリコール）セグメント化されたブロックコポリマー（実施例19）のような種々のポリエステルをベースとする可塑化物質もまた、本発明の実施に使用することができる。

【0076】

表4は、可塑化剤の適用を例示する。

【0077】

実施例20の硬いTPV組成物は、可塑化剤としてイソプロピル化されたトリフェニルフォスフェートにより実施例21及び22のより軟らかい組成物へ可塑化された。実施例20乃至22の約63gのTPV類を、華氏500度において小さい一軸スクリュウ押出器を経て通過させた。これらのTPV類には良好な溶解強度が観察され、可塑化されたTPV類は、良好な表面の滑らかさを示した。実施例20のTPV類の並みの表面の滑らかさは、追加のポリボンド3009を含む配合により改良された（実施例23）。実施例24乃至30は、本発明の実施における、種々の極性及び非極性可塑化剤の適性を示す。

【0078】

特許法にしたがい、最良の様式及び好ましい態様を記載したが、本発明の範囲はこれに制限されるものではなく、特許請求の範囲により制限される。

【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成11年12月10日(1999. 12. 10)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性加硫ゴム組成物であって、

a) ポリエステル、ポリカルボネート、ポリエステルブロックコポリマー、又はこれらの組み合わせからなる群から選択されるエンジニアリング熱可塑性樹脂であって、少なくとも170℃の融点及び約40,000より高い重量平均分子量を有する、熱可塑性樹脂、

b) 前記熱可塑性樹脂100重量部あたり約200乃至約375重量部のカルボキシル化されたニトリルゴム、

c) 前記ゴム100重量部あたり約1乃至約12重量部の添加型硬化剤、

d) 前記熱可塑性樹脂100重量部あたり約3乃至約30重量部の加工助剤であって、C₂-8モノマーに由来する官能化されたポリオレフィン、C₃-10不飽和酸でコポリマー化されたC₂-8モノマーに由来する官能化されたポリオレフィン、エチレンビニルアルコールコポリマー、エチレン酢酸ビニルコポリマー、官能化されたエチレンプロピレンコポリマー、官能化されたエチレン-プロピレン-ジエンコポリマー、官能化されたスチレンブロックコポリマー、又はこれらの組み合わせからなる群から選択される、加工助剤、
のブレンドを含み、

ここにおいて、前記ゴムは、前記加工剤で少なくとも部分的に硬化されている、組成物。

【請求項2】 前記ニトリルゴム中のカルボン酸基を含む繰返し基が、前記ニトリルゴム中の共役ジエン及びアクリロニトリル繰返し基100重量部あたり約1乃至約10重量部で存在する、請求項1記載の熱可塑性加硫ゴム組成物

。

【請求項3】 前記添加型硬化剤は、オキサゾリン、オキサジン、フェノール樹脂、ビスマレイミド、イソシアネート、カルボジイミド、ビスイミダゾリン、多官能エポキシド、多官能アジリジン、又はこれらの組み合わせである、請求項1記載の熱可塑性加硫ゴム組成物。

【請求項4】 前記加工助剤が、エチレン-アクリル酸コポリマー、マレイン酸化されたポリエチレン、マレイン酸化されたポリプロピレン、マレイン酸化されたエチレン-プロピレンゴム、スチレン-ブタジエンスチレンのマレイン酸化されたブロックコポリマー、スチレン-エチレン-ブテン-スチレンのマレイン酸化されたブロックコポリマー、又はこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項1記載の熱可塑性加硫ゴム組成物。

【請求項5】 前記熱可塑性樹脂が、ポリ（ブチレンテレフタレート）、ポリ（エチレンテレフタレート）、又はこれらの組み合わせであり、前記ニトリルゴムが、前記カルボン酸繰り返し基を3乃至7重量部含む、請求項1記載の熱可塑性加硫ゴム組成物。

【請求項6】 前記加工助剤が、マレイン酸化されたポリエチレンであり、前記硬化剤が、2, 2'-ビス（オキサゾリン-2）、2, 2'-ヘキサメチレンカルバモイルビス（オキサゾリン-2）、1, 3-フェニレン-2, 2'-ビス（オキサゾリン-2）、又はこれらの組み合わせである、請求項5記載の熱可塑性加硫ゴム組成物。

【請求項7】 前記組成物が、150℃で72時間において、25%以下のオイル・スウェル重量増加を有する、請求項1記載の熱可塑性加硫ゴム組成物。

【請求項8】 前記カルボキシル化されたニトリルゴムが、動的加硫され、硬化の程度が少なくとも80%である、請求項1記載の熱可塑性加硫ゴム組成物。

。

【請求項9】 前記カルボキシル化されたニトリルゴムが、動的加硫され、硬化の程度が少なくとも95%である、請求項1記載の熱可塑性加硫ゴム組成物。

。

【請求項10】 熱可塑性加硫ゴム組成物の製造方法であって、

a) ポリエステル、ポリカルボネート、ポリエステルブロックコポリマー、又はこれらの組み合わせからなる群から選択されるエンジニアリング熱可塑性樹脂であって、少なくとも170℃の融点及び約40,000より高い重量平均分子量を有する、樹脂、

b) 前記熱可塑性樹脂100重量部あたり約200乃至約375重量部のカルボキシル化されたニトリルゴム、

c) 前記ゴム100重量部あたり約1乃至約12重量部の添加型硬化剤、

d) 前記熱可塑性樹脂100重量部あたり約3乃至約30重量部の加工助剤であって、C₂-8モノマーに由来する官能化されたポリオレフィン、C₃-10不飽和酸でコポリマー化されたC₂-8モノマーに由来する官能化されたポリオレフィン、エチレンビニルアルコールコポリマー、エチレン酢酸ビニルコポリマー、官能化されたエチレンプロピレンコポリマー、官能化されたエチレン-プロピレン-ジエンコポリマー、官能化されたスチレンブロックコポリマー、又はこれらの組み合わせからなる群から選択される、加工助剤、
のブレンドを動的加硫することを含む、方法。

【請求項11】 前記ニトリルゴム中のカルボン酸基を含む繰返し基が、前記ニトリルゴム中の共役ジエン及びアクリロニトリル繰返し基100重量部あたり約1乃至約10重量部で存在する、請求項10記載の方法。

【請求項12】 前記添加型硬化剤が、オキサゾリン、オキサジン、フェノール樹脂、ビスマレイミド、イソシアネート、カルボジイミド、ビスイミダゾリン、多官能エポキシド、多官能アジリジン、又はこれらの組み合わせである、請求項10記載の方法。

【請求項13】 前記加工助剤が、エチレン-アクリル酸コポリマー、マレイン酸化されたポリエチレン、マレイン酸化されたポリプロピレン、マレイン酸化されたエチレン-プロピレンゴム、スチレン-ブタジエン-スチレンのマレイン酸化されたブロックコポリマー、スチレン-エチレン-ブテン-スチレンのマレイン酸化されたブロックコポリマー、又はこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項10記載の方法。

【請求項14】 前記熱可塑性樹脂が、ポリ（ブチレンテレフタレート）、

ポリ（エチレンテレフタレート）、又はこれらの組み合わせであり、前記ニトリルゴムが、前記カルボン酸繰り返し基を3乃至7重量部含み、前記加硫ゴムが、少なくとも90%硬化されており、及び前記加工助剤が、前記熱可塑性樹脂100重量部あたり約5乃至約20重量部である、請求項10記載の方法。

【請求項15】 前記加工助剤が、マレイン酸化されたポリエチレンであり、前記硬化剤が、2, 2'-ビス（オキサゾリン-2）、2, 2'-ヘキサメチレンカルバモイルビス（オキサゾリン-2）、1, 3-フェニレン-2, 2-ビス（オキサゾリン-2）、又はこれらの組み合わせである、請求項14記載の方法。

【請求項16】 前記組成物が、150℃で72時間において、25%以下のオイル・スウェル重量増加を有する、請求項10記載の方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US98/22543

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(6) : C08L 9/02, 67/02, 69/00 US CL : 525/64, 67, 92A, 92E, 92F, 148, 166, 173, 175 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
|---|--|--|
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 525/64, 67, 92A, 92E, 92F, 148, 166, 173, 175 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | US 5,637,407 A (HERT ET AL) 10 JUNE 1997, column 5, lines 7-10, 34-39 and examples. | 1-4, 8, 11, 14-16, 19 |
| A | US 5,550,190 A (HASEGAWA ET AL) 27 AUGUST 1996, column 7, line 37 - column 8, line 22. | 1-20 |
| A | US 5,310,792 A (INOUE) 10 MAY 1994, column 3, lines 20-57. | 1-20 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation on other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 13 JANUARY 1999 | | Date of mailing of the international search report 05 FEB 1999 |
| Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230 | | Authorized officer Patricia Short Telephone No. (703) 308-2395 |

フロントページの続き

(71)出願人 388 South Main Street,
Akron, Ohio 44311-1059,
United States of America

Fターム(参考) 4F070 AA07 AA47 AA50 AB03 AB08
AB11 AC45 AC86 AC94 AE08
GA06 GC01
4J002 AA012 AC101 BB033 BB063
BB083 BB093 BB123 BB153
BB173 BB213 BB223 BP013
CC034 CD004 CF002 CF042
CF052 CF062 CF072 CF082
CG002 CG042 ER006 EU016
EU026 EU116 EU226 EU236
FD010 FD020 FD144 FD146
FD203 GN00